

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 710 508 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.05.1996 Patentblatt 1996/19

(51) Int. Cl.⁶: **B05D 3/14, B41M 3/14,
B44F 7/00, B05D 5/06**

(21) Anmeldenummer: 95116928.3

(22) Anmeldetag: 27.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorität: 04.11.1994 DE 4439455

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Richter, Hans Jürgen, Dr.
D-69115 Heidelberg (DE)

- Schwab, Ekkehard, Dr.
D-67434 Neustadt (DE)
- Schmid, Raimund, Dr.
D-67435 Neustadt (DE)
- Mronga, Norbert, Dr.
D-69221 Dossenheim (DE)
- Ostertag, Werner, Dr.
D-67269 Grünstadt (DE)
- Schmidt, Helmut
D-67574 Osthofen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von dreidimensionale optische Effekte aufweisenden Beschichtungen**

(57) Herstellung von dreidimensionale optische Effekte aufweisenden Beschichtungen durch Ausrichtung magnetisch orientierbarer, plättchenförmiger Pigmente, indem man die Pigmente in der noch flüssigen Beschichtung durch das Magnetfeld eines zuvor magnetisch konfigurierten flächenförmigen Transfermediums ausrichtet.

EP 0 710 508 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen optischen Effekten aufweisenden Beschichtungen durch Ausrichtung magnetisch orientierbarer, plättchenförmiger Pigmente.

Drucke oder Lackierungen, die dreidimensionale optische Merkmale zeigen, eignen sich nicht nur für dekorative Zwecke, sondern sind vor allem auch von Interesse für die Herstellung fälschungssicherer Materialien, also insbesondere für den Sicherheitsdruck, da sie nicht photokopiert werden können und daher eine leichte Unterscheidung von Original und Fälschung ermöglichen.

Derartige dreidimensionale optische Effekte können vorteilhaft durch Ausrichtung magnetischer, plättchenförmiger Pigmente im noch flüssigen Anwendungsmedium durch den Einfluß eines Magnetfeldes erzeugt und durch anschließende Aushärtung des Anwendungsmediums fixiert werden.

In der US-A-2 570 856 wird bereits die magnetische Ausrichtung ferromagnetischer Metallpigmente beschrieben, jedoch wird hier kein praktikables Verfahren zur gezielten Herstellung dreidimensionaler Effekte offenbart.

Aus der DE-A-39 38 055 sind verschiedene Methoden zur Erzeugung dreidimensionaler Muster durch Orientierung von magnetisierbaren, plättchenförmigen Pigmenten, insbesondere von Glimmer- und Aluminiumplättchen, die mit einer magnetischen Schicht belegt sind oder mit magnetischem Material vermischt werden, bekannt.

Eine dieser Methoden besteht darin, daß man durch Stanzen oder Ausschneiden das gewünschte Muster auf eine Mumetallfolie aufbringt, auf diese Folie die auszurichtende Schicht legt und unter der Folie ein Magnetfeld geeigneter Größe erzeugt, wodurch eine Ausrichtung der magnetischen Pigmentteilchen entsprechend dem gewünschten Muster stattfinden soll. Nachteilig ist hierbei aber, daß über die Mumetallfolie keine optimale, d.h. vollständige, Feldkonfiguration der Magnetpartikel erreicht wird und daß für jedes Muster eine neue Mumetallfolie präpariert werden muß.

Nach einer zweiten Methode wird ein Schriftzug direkt durch Entlangfahren eines Permanentmagneten in einen feuchten Druck eingeschrieben. Zur bleibenden Ausrichtung der Pigmentteilchen ist jedoch eine gewisse Einwirkzeit des Magnetfeldes, d.h. eine langsame Bewegung des Magneten, erforderlich, weshalb die Schicht teilweise schon vor der Beendigung des "Schreib"-vorgangs angetrocknet ist.

Bei einer dritten Methode wird eine Magnetfeldbehandlung mit einer UV-Lichtbehandlung zur Aushärtung der Schicht kombiniert. Bei dieser komplizierten Variante wird die feuchte Schicht über eine Photomaske belichtet, dann werden die Pigmentteilchen in den noch feuchten Bereichen magnetisch ausgerichtet, und anschließend wird die ganze Schicht durch UV-Licht ausgehärtet.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, den genannten Mängeln abzuweichen und ein praktikables Ausrichtverfahren bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen optischen Effekten aufweisenden Beschichtungen durch Ausrichtung magnetisch orientierbarer, plättchenförmiger Pigmente gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmente in der noch flüssigen Beschichtung durch das Magnetfeld eines zuvor magnetisch konfigurierten flächenförmigen Transfermediums ausrichtet.

Als magnetisierendes flächenförmiges Transfermedium eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere Kunststofffilme, in die hartmagnetische Teilchen eingearbeitet sind, es könnten jedoch auch andere flächenförmige Magnetbauformen verwendet werden.

Die Kunststofffilme können auf einen dünnen Träger, z.B. eine Klebefolie, aufgebracht sein, vorzugsweise handelt es sich jedoch um trägerfreie Materialien, vor allem Magnetfolien bzw. Magnethaftfolien oder Magnetbänder, wie sie allgemein im Handel erhältlich sind. Die Dicke dieser Materialien beträgt in der Regel 0,1 bis 5 mm.

Die in den Kunststofffilmen enthaltenen hartmagnetischen Teilchen können beispielsweise aus den folgenden hartmagnetischen Werkstoffen bestehen:

Hartferriten wie Barium- und Strontiumferrit; Seltenerdlegierungen wie Samarium/Cobalt-Legierungen; der AlNiCo-Gruppe; Metalloxiden, die für die magnetische Informationsspeicherung verwendet werden, wie Cobalt enthaltendem γ -Eisen(III)oxid, Chromdioxid oder Reineisenteilchen.

Typische Abmessungen der hartmagnetischen Teilchen betragen im allgemeinen einige 10 μ m bis herab zu 10 bis 20 nm.

Die Herstellung der Magneteilchen kann in üblicher Weise, z.B. durch Sintern oder Schnellabschrecken und anschließende Zerkleinerung, erfolgen.

Die magnetischen Eigenschaften des Transfermediums müssen keinen besonderen Anforderungen genügen, jedoch sind Materialien mit hoher Sättigungsmagnetisierung generell vorteilhaft. Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die Koerzitivfeldstärke etwa genauso groß ist wie die Magnetisierung des gesamten Transfermediums, dies ist aber nicht Bedingung.

Die Dicke des Transfermediums entspricht vorzugsweise dem 0,3 bis 3fachen der in der fertigen Effektbeschichtung gewünschten Auflösung.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die gewünschten dreidimensionalen optischen Effekte über das Magnetfeld des zuvor entsprechend konfigurierten Transfermediums auf die magnetisch orientierbaren plättchenförmigen Pigmente in der noch feuchten Beschichtung (z.B. Druck oder Lackierung) übertragen.

Hierbei empfiehlt es sich, das Transfermedium zunächst einheitlich zu magnetisieren, d.h. alle Magneteilchen des Transfermediums einheitlich (bevorzugt senkrecht zur Oberfläche des Transfermediums) auszurichten, und so bereits vorhandene Magnetisierungsmuster zu entfernen. Dies geschieht zweckmäßig mit Hilfe eines starken, großflächigen Dauermagneten, z.B. auf der Basis von Neodym/Eisen/Bor-Legierungen wie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Die anschließende Konfigurierung des Transfermediums, d.h. die gezielte Ummagnetisierung der Teilmagnete, zum Einschreiben der gewünschten Information bzw. des dreidimensionalen Musters, kann besonders vorteilhaft durch Relativbewegung des Transfermediums entweder zu (zwischen) den Polschuhen eines zweiseitigen Elektromagneten oder zu dem Polschuh eines einseitigen, nur an einer Seite mit einem Polschuh ausgerüsteten, stiftartig ausgeführten Elektromagneten erfolgen.

Bevorzugte Ausgestaltungen der zweiseitigen und der einseitigen Ausführung sind schematisch in Fig. 1 und Fig. 2 abgebildet.

Fig. 1 zeigt die bevorzugte senkrechte Anordnung des beweglichen Transfermediums (T) im Spalt eines zweiseitigen mit Polschuhen (P) ausgerüsteten Elektromagneten.

In Fig. 2 ist die bevorzugte senkrechte Anordnung des wiederum beweglichen Transfermediums (T) zum Polschuh (P) des einseitigen, stiftartig ausgeführten Elektromagneten abgebildet. Um den magnetischen Kreis effektiver zu gestalten, empfiehlt es sich, bei der einseitigen Ausführung einen teilweisen magnetischen Rückschluß durch Unterlegen einer weichmagnetischen Platte (W), z.B. aus Eisen, zu erzeugen.

Selbstverständlich können die Spulen (S) in beiden Fällen an anderen Stellen des Magnetkreises orientiert sein oder ganz oder teilweise durch Permanentmagnete ersetzt sein.

Um eine gute Auflösung beim Einschreiben zu erreichen, empfiehlt sich, wie bereits in Fig. 1 und Fig. 2 angedeutet, die Verwendung sich verjüngender Polschuhe. Der Durchmesser in der Polschuhspitze hängt dabei von der gewünschten Ortsauflösung in der Effektschicht ab und beträgt in der Regel etwa das 0,3 bis 3fache dieser Auflösung.

Die Feldstärke im Spalt des zweiseitigen Elektromagneten bzw. die Feldstärke vor dem Pol des einseitigen Elektromagneten (Stiftes) entspricht bevorzugt der Koerzitivfeldstärke des Transfermediums.

Die zweiseitige Ausführung des Elektromagneten ergibt in der Regel eine bessere Auflösung des eingeschriebenen dreidimensionalen Musters. Die einseitige, stiftartige Ausführung ist jedoch leichter zu handhaben. Je nach den Anforderungen wird man also der einen oder der anderen Ausführung den Vorzug geben.

Weiterhin bietet es sich an, den Einschreibvorgang (d.h. die Konfigurierung des Transfermediums) automatisiert mit Hilfe eines Plotters durchzuführen. Je nach der Geometrie ist es vorteilhafter, das Transfermedium oder den Magneten (oder beides) beweglich anzuordnen. Auf diese Weise können Schriftzüge oder Grafiken direkt von einem Computer auf das Transfermedium übertragen werden.

Zur anschließenden Übertragung der dreidimensionalen Muster auf die Magnetpigment enthaltende Beschichtung bzw. auf das mit den Magnetpigmenten beschichtete (nach den gängigen Methoden bedruckte, lackierte oder bestrichene) Material (z.B. Folie, Papier, Karton oder (bevorzugt nichtmagnetisches) Metall) wird das konfigurierte Transfermedium möglichst vollständig und gleichmäßig mit der noch feuchten Beschichtung (Druck oder Lackierung), in der die Pigmentteilchen noch beweglich sind, in Kontakt gebracht. Vorzugsweise wird das beschichtete Material einfach auf das Transfermedium gelegt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle magnetisch orientierbaren, plättchenförmigen Pigmente einfach und gezielt ausgerichtet werden. Beispielhaft seien die in der US-A-2 570 856 aufgeführten ferromagnetischen Metallplättchen und die in der DE-A-39 38 055 aufgeführten Glimmer- und Aluminiumplättchen, die mit Magnetit beschichtet sind, sowie die in der DE-A-43 13 541 und der nicht vorveröffentlichten DE-A-43 40 141 beschriebenen Aluminiumplättchen, die mit einer inneren Eisen, Cobalt, Nickel oder γ -Eisen(III)oxid (Magnetit) enthaltenden Schicht, einer weiteren nichtferromagnetischen Metalloxidschicht und/oder einer äußeren passivierenden phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltigen Schicht belegt sind, genannt.

Besonders hervorzuheben sind die in der nicht vorveröffentlichten DE-A-44 19 173 beschriebenen Aluminiumplättchen, die eine Mehrfachbeschichtung mit (A) Eisen, Cobalt, Nickel, Magnetit und/oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (B) Siliciumoxid und/oder Aluminiumoxid, (C) Metall und/oder nichtselektiv absorbierendem Metalloxid aufweisen. Bei Lackierungen oder Druckern, die diese Pigmente enthalten, werden die dreidimensionalen Effekte nicht nur von dem üblichen Hell/Dunkel-Flop, sondern auch von einem Farbwechsel zwischen den Interferenzfarben begleitet.

In der Regel betragen die Einwirkzeiten zur Ausrichtung der Pigmentteilchen unabhängig von der Komplexität der Muster nur 1 bis 100 sec.

Je nach Art des Beschichtungsmediums (beispielsweise sei hier auf die DE-A-39 38 055 verwiesen) kann der anschließende Trockenvorgang, nach dem die Pigmentteilchen und damit die dreidimensionalen optischen Effekte fixiert sind, durch eine zusätzliche UV-Bestrahlung beschleunigt werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können dreidimensionale optische Effekte vorteilhaft durch einfache Anpassung der Verfahrensparameter (Polshuhdurchmesser und Feldstärke des Magneten, Kontaktzeit, Dicke und Koerzitivfeldstärke des Transfermediums) sicher und mit der gewünschten (guten) Auflösung, d.h. mit dem gewünschten Kontrast und der gewünschten Stärke, in magnetisch orientierbare, plättchenförmige Pigmente enthaltenden Beschichtungen wie Drucken oder Lackierungen erzeugt werden. Das vorliegende Verfahren zeichnet sich aufgrund seines gerin-

gen Zeitbedarfs (kurze Einschreibzeiten und kurze Übertragungszeiten), der Wiederverwendbarkeit des Transfermediums, das mit Hilfe eines starken Dauermagneten jederzeit wieder einheitlich magnetisiert werden kann und dann für weitere Einschreibvorgänge erneut zur Verfügung steht, und der Möglichkeit zur Automatisierung durch Computersteuerung insbesondere auch durch seine Wirtschaftlichkeit aus.

Beispiele

Eine handelsübliche, 1 mm dicke, Bariumferrit enthaltende Magnethaftfolie (Fa. IBS, Berlin) wurde jeweils nach vollständiger Aufmagnetisierung mit einem starken Dauermagneten ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) unter Bewegung mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm/sec wiederholt mit Hilfe eines zweiseitig mit Polschuhen ausgerüsteten Elektromagneten (Polschuhabstand etwa 1 mm, 2 Spulen mit je 480 Windungen) mit einem Zickzackmuster beschrieben.

Polschuhdurchmesser und Strom wurden dabei wie in der Tabelle angegeben variiert.

Auf die beschriebene Magnetfolie wurde anschließend jeweils für 60 sec ein noch feuchter Siebdruck gelegt.

Die hierfür benutzten Siebdrucke wurden jeweils durch Verdrucken (49er Sieb) einer Siebdruckfarbe, die 20 g magnetisierbares Pigment (Beispiel 1 der DE-A-43 13 541) in 80 g einer handelsüblichen Bindemittellösung (Copolymerisat auf der Basis von Vinylchlorid und Vinylisobutylether \pm Laroflex® MP45/Acetat/Aliphaten) auf Papier oder Folie aufgebracht.

Das Zickzackmuster war in allen Fällen im getrockneten Druck deutlich sichtbar und konnte nicht unverändert kopiert werden.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle

Beispiel	Polschuhdurchmesser [mm]	Strom [A]	Ergebnis im Druck
1	1	0,4	Kontrast und Schärfe hervorragend; Strichstärke 1 mm
2	0,5	0,4	Kontrast und Schärfe gut; Strichstärke etwas geringer als 1 mm
3	0,5	0,8	Kontrast und Schärfe gut; Strichstärke 1,5 mm
4	2	0,4	Kontrast und Schärfe gut; Strichstärke 2 mm

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen optischen Effekten aufweisenden Beschichtungen durch Ausrichtung magnetisch orientierbarer, plättchenförmiger Pigmente, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmente in der noch flüssigen Beschichtung durch das Magnetfeld eines zuvor magnetisch konfigurierten flächenförmigen Transfermediums ausrichtet.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Transfermedium einen hartmagnetischen Teilchen enthaltenden Kunststoffilm, der auf einen zusätzlichen Träger aufgebracht sein kann, verwendet.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Transfermedium eine Magnetfolie oder ein Magnetband verwendet.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die magnetische Konfigurierung des Transfermediums nach dessen einheitlicher Magnetisierung durch Bewegung zwischen den beiden sich verjüngenden Polschuhen eines Elektromagneten vornimmt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die magnetische Konfigurierung des Transfermediums nach dessen einheitlicher Magnetisierung mit einem stiftartig ausgeführten, einseitigen Elektromagneten, gegebenenfalls in Gegenwart einer weichmagnetischen Unterlage, vornimmt.
- Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Transfermedium zur Konfigurierung senkrecht zu den Polschuhen anordnet.

EP 0 710 508 A1

7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polschuhdurchmesser verwendet, der in etwa der Dicke des Transfermediums entspricht.
- 5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Feldstärke im Spalt des Elektromagneten verwendet, die in etwa der Koerzitivfeldstärke des Transfermediums entspricht.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

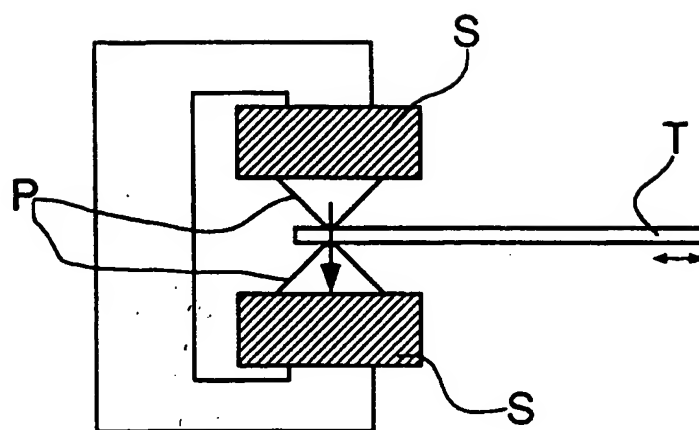
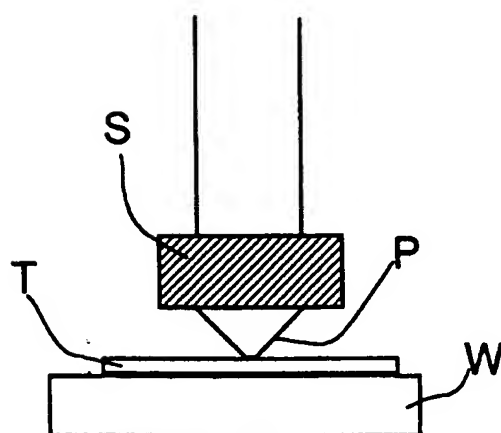


FIG.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6928

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-A-20 06 848 (MAGNETFABRIEK BONN GMBH) 2.September 1971 * das ganze Dokument * ---	1,3	B05D3/14 B41M3/14 B44F7/00 B05D5/06
X	EP-A-0 406 667 (NIPPON PAINT CO LTD) 9.Januar 1991 * das ganze Dokument * ---	1,3	
X	EP-A-0 556 449 (HASHIMOTO FORMING KOGYO CO) 25.August 1993 * das ganze Dokument * ---	1,3	
A	EP-A-0 428 933 (MERCK PATENT GMBH) 29.Mai 1991 * das ganze Dokument *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B05D B41M B44F
D,A	& DE-A-39 38 055 (MERK PATENT GMBH) 23.Mai 1991 ---	1	
A	FR-A-2 069 355 (ELECTRIC & MUSICAL INDUSTRIES LIMITED) 3.September 1971 * das ganze Dokument * ---	1	
A	US-A-4 186 944 (PEARCE RALPH R) 5.Februar 1980 * das ganze Dokument * ---	1	
A	US-A-4 511 616 (PITTS WARREN R ET AL) 16.April 1985 * das ganze Dokument * ---	1	
A	BE-A-678 945 (TEFAL S.A.) 4.Oktober 1966 * das ganze Dokument * ---	1	
D,A	US-A-2 570 856 (B.C. PRATT) 9.Oktober 1951 * das ganze Dokument * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22.Januar 1996	Prüfer Brothier, J-A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 (12.12.92) (P44C01)